Fe₈₄B₁₆ 非晶質合金の構造と分解過程

長岡技術科学大学・機械系 弘 津 禎 彦

Yoshihiko HIROTSU : Structure and Decomposition Process of Fe₈₄B₁₆ Amorphous Alloy.

An investigation on the structure and its decomposition process of an Fe₈₄B₁₆ amorphous alloy by transmission electron microscopy is described. Under an optimum defocus condition, bcc-like microcrystalline domains with a size of about 12 Å were observed by the lattice imaging even in an as-quenched specimen. They were found to grow up to a size about 20 Å on annealing near 300°C. A formation of a halo electron diffraction pattern from the specimens with densely formed microcrystalline domains was explained on the basis of a large lattice distortion of microcrystals. A large amount of inclusion of boron atoms in α -iron precipitates in the early stage of precipitation at 350°C was found by the use of selected area electron diffraction. [J. Cryst. Soc. Jpn. 26, 176 (1984)].

1. はじめに

液体急冷法, スパッタリング法などにより作成される非晶質合金は, 熱力学的には非平衡過程で生成されるため, 非晶質形成能に関係して起こる非晶質度の差異や構造の不均質性, 熱的不安定性からくる相分離, 結晶化などの問題を抱えている¹⁾.

代表的 Fe 系非晶質合金の 1 つである Fe-B 非晶質合金 (13~25 at % B) は高い飽和磁束密度, 優れた軟磁気特性を有し²⁾, かつ機械的性質においても優れており³⁾, 共晶組成 (Fe₈₃B₁₇) 付近ではインバー⁴⁾, エリンバー⁵⁾ 特性を示すことが知られているが, 非晶質形成能, 熱的安定性などについては問題があるとされている. Fe-B 合金の非晶質形成能の過程で発達する組成ゆらぎ, 短範囲規則性などについては, X線小角散乱⁶⁾, X線回折⁷⁾, メスバウワー分光^{8,9)} などにより研究されており, また結晶化プロセスについても, X線回折¹⁰⁻¹³⁾, 電子顕微鏡^{6,10,14,15)}, フィールドイオン顕微鏡¹⁶⁾, メスバウワー分光^{8,13,17)} などにより調べられて来ている. これらの結果によれば, 急冷状態で組成ゆらぎ, 擬結晶の構造が存在し, これらが低温時効によって更に発達するものと考えられている. また結晶化過程については, 20 at % 以下の B 組成では 300°~400°C で α -Fe (*bcc*) が析出し, 次いで Fe₃B (*tetragonal*) が析出する 2 段の結晶化が進行するのに対し, 20~25 at % B 組成では α -Fe と Fe₃B の共晶反応による結晶化, 25 at % B では Fe₃B 単相の結晶化がいずれも 370°~380°C で起こることが知られている. しかしながら, 本合金系の急冷状態での具体的構造や, その合金組成依存性, 分解過程における構造変化などの詳細は明らかではなく, 高分解能電子顕微鏡やフィールドイオン顕微鏡などによる原子レベルでの直接観察が必要となってきた.

本稿では, 最近我々が行った Fe₈₄B₁₆ 非晶質合金の構造およびその分解過程の高分解能電

子顕微鏡，電子回折による研究を紹介し，その非晶質性，分解過程の特徴について述べることにする。

2. 急冷および低温時効下での構造

$\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ 合金は単ロール液体急冷法により作成し，硬度，曲げ靱性などの機械的性質が特に優れたリボンを実験試料とした．示差走査熱量計を用いて結晶化温度（ 350°C ）を求め，これに基づいて 200° ， 310°C 各 1 時間の時効を行い，低温時効試料とした．急冷および低温時効試料を電解研磨により薄片化したのち，高分解能電顕観察を行った．観察は高分解能対物レンズ（球面収差係数 1.2 mm ，色収差係数 1.4 mm ）を装備した 200 kV 電子顕微鏡を用い，軸上ビーム照射の条件下で第一ハロー回折環（ピーク位置： $0.50\text{ \AA}^{-1}$ ）が対物絞りに入るようにして行った．像の焦点外れ量（正焦点からのずれ）はフレネルフリンゼ間隔測定法¹⁸⁾，光学変換法¹⁹⁾により決定した．

2.1 微結晶化組織の観察

低温時効試料の観察により，(1)間隔 $2\text{ \AA}$ の縞状コントラストを示す微小領域（ $10\sim 30\text{ \AA}$ ）が多く見られ，試料厚手方向に沿ってこれらの領域の数が増加すること，(2)これらのコントラストは焦点外れ量により微妙に変化し，非晶質体特有の粒状ノイズにより邪魔されて見失い易いこと，などが認められた²⁰⁾．(1)については，原子の中範囲規則領域（以後微結晶(化)領域[†]と呼ぶ）が非晶質構造中に高密度でランダムに配向するためであり，(2)は非晶質状構造の像コントラストに関係してくる位相コントラスト伝達関数が焦点外れ量に対して敏感に変化するためと解釈される．縞状コントラストを示す領域の拡がりやコントラストの程度が焦点外れ量により変化するのであれば，これら微結晶化領域の情報を正しく引き出せる最適焦点外れ量が存在するはずである．我々はこの最適条件を求めることから再出発することにし，以下に述べる単純化された方法で微結晶領域からの像コントラストの計算を行った²¹⁾．

$2.0\text{ \AA}$ 周期で並んだ原子面を有する微結晶が非晶質構造で囲まれた形の，厚さ $11.5\text{ \AA}$ ，幅 $12.2\text{ \AA}$ ，長さ $122\text{ \AA}$ の構造（第 1 図(a)）を考え，この領域からの軸上照射像の強度の計算を行った．便宜上，構成原子は Fe のみとした．弱位相物体近似²²⁻²⁴⁾を用いれば，薄い板状構造に対する像強度 $I(\mathbf{r})$ は，入射電子線方向への構造の投影ポテンシャルを $V_p(\mathbf{r})$ とすると

$$I(\mathbf{r}) = |1 + i\sigma V_p(\mathbf{r}) * t(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

として表される． σ は相互作用係数で $\sigma = \pi/\lambda E_0$ (λ は電子線波長， E_0 は加速電圧) として表され， $t(\mathbf{r})$ は関数 $T(\mathbf{h}) = \exp(i\chi(\mathbf{h}))E(\mathbf{h})A(\mathbf{h})$ のフーリエ変換である．但し， $\exp(i\chi(\mathbf{h}))$ は位相コントラスト伝達関数で $\chi(\mathbf{h}) = 0.5\pi C_s \lambda^3 h^4 - \pi \Delta f \lambda h^2$ ， C_s はレンズ球面収差係数， Δf は焦点外れ量， $|\mathbf{h}| = \beta/\lambda$ で β は散乱角である． $E(\mathbf{h})$ は色収差に関係した包絡関数²²⁾， $A(\mathbf{h})$ は対物絞り関数であり， $*$ はたたみ込み積分を表す．簡単のため x 軸（ビームに垂直）に沿う次元投影ポテンシャル $V_p(x)$ を考え，散乱方向を x 軸に平行な方向に定めて次元の像強度の計算を行った．微結晶域の投影ポテンシャルは， $2\text{ \AA}$ 間隔原子面の原子の面密度を $0.17/\text{\AA}^2$ として計算し，また非晶質領域の投影ポテンシャルは，現実のハロー回折図形に似た散乱強度を与える原子集団（原子充填率 0.68 ）を作り出し求めた．第 1 図(b)に $V_p(x)$ の

[†] 規則度が高く，結晶とほぼ同様な原子配列を有する微小（ $10\sim 30\text{ \AA}$ ）領域をここではこのように表現した．第 3 章で述べる結晶化過程での析出物は発熱を伴って出現する熱力学的に安定な相であり，本章で述べる微結晶と全く異なる．

第1図 (a)非晶質構造中に微結晶を含む構造のモデル。(b)一次元投影ポテンシャル $V_p(x)$ 。

例を示す。

位相 $\chi(h)$ が $h=0.5\text{\AA}^{-1}$ のもとで $\frac{\pi}{2}(2n+1)$ となる条件 (n : 整数) は, $2\text{\AA}$ 格子像が最大コントラストを示す条件であり, これを満足する焦点外れ量 Δf は数多く存在する. 通常の薄い板状結晶の場合は, このうちのいずれの Δf のもとでも明瞭な $2\text{\AA}$ 格子像が得られるが, ここで問題にしている程度の大きさの微結晶の場合にはその様にはならず, このうちの限られた Δf のもとでのみ微結晶域からの明瞭な $2\text{\AA}$ 格子像が観察されることになる。

これは $t(x)$ の形が Δf と共に敏感に変化し, 直接微結晶サイズに関係した $V_p(x)$ に $V_p(x) * t(x)$ の形で作用するためである. $\Delta f=0\sim 2000\text{\AA}$ の範囲で Δf を変化させ, (1) 式に従って $I(x)$ を計算し, $V_p(x)$ 中の微結晶ポテンシャル分布を最も高いコントラストで再現してくれる Δf を調べた結果, 最適な Δf は $1500, 1660\text{\AA}$ であることがわかった[†]. 第2図(a), (b), (c), (d), (e)にはそれぞれ, Δf が $670, 1000, 1330, 1500, 1820\text{\AA}$ の場合の $I(x)$ を示した. (d)の場合, 微結晶領域に $2\text{\AA}$ 周期の格子像が明瞭に現れるのに対し, (a), (b), (c)では格子像の拡がりや微結晶サイズが対応せず, 背景ノイズも比較的大きい. (e)の場合, (d)と比べ微結晶像が不均一である. 微結晶からの散乱強度と比較して, 非晶質域 (あるいは回折条件から外れた微結晶域でもよい) からの散乱強度は大変弱く, また非晶質域からの散乱波が微結晶からの結像波に大きく影響を及ぼすことはないと思われる. このため, $100\text{\AA}$ 近くの厚さの試料中の微結晶を観察する場合でも, 本計算結果から期待される像と類似した像が最適な Δf のもとで観察されることが予想される. 以上の結果に基づき, $\Delta f\sim 1500\text{\AA}$ の焦点外れ量のもとで高分解能観察を試みた所, 微結晶化領域からのノイズの少ない明瞭な格子像が得られることが判明した. 第3図(a), (b)はそれぞれ, 急冷状態, $310^\circ\text{C}-1$ 時間時効試料からの高分解能写真であり²¹⁾, 比較的試料の薄い ($\sim 100\text{\AA}$ 程度の厚さと思われる) 場所からの像である. 急冷状態ですでに微結晶化した領域が多く存在し, 丸印で示したように, 4回, 6回対称性

[†] これらが最適 Δf となるのは, $t(x)$ の虚数部が振幅の大きい $2\text{\AA}$ 周期の波形を有しているためである. $\Delta f=1500\text{\AA}$ と $1660\text{\AA}$ の像の間にはコントラスト (白黒) の逆転が見られる.

第2図 異なる焦点外れ量 (Δf) のもとでの微結晶を含む領域からの像強度。

を有する二次元格子像 (間隔 $2\text{\AA}$) も見い出される. 急冷状態での微結晶化領域の大きさは平均 $12\text{\AA}$ 程度である. 低温時効により微結晶化領域は少しずつ拡がり, 200°C - 1 時間の時効での平均サイズは約 $16\text{\AA}$, 310°C - 1 時間では約 $20\text{\AA}$ の拡がりを有する. これら微結晶領域からの格子像は歪んでおり, 微結晶内原子変位が大きいことを示している. また試料中に占める微結晶の体積分率については, 観察場所の試料厚さの正確な測定法がないことや, 微結晶と明確に判断し得ない像も数多く存在すること, 回折条件, 格子歪の程度に関係した像形成の議論も必要となってくること, などから容易には求められないが, かなりの割合でそのような領域が生成されていることは間違いない.

ところで, これら微結晶化領域の構造はどのようなものであろうか. 格子像観察によれば, この構造の $2\text{\AA}$ 周期の格子面より作られる晶帯軸は, 4 回, 6 回軸などの高対称の軸になっている. また, 結晶化の過程 (350°C 以上) において出現する第 1 段目の析出相が $\alpha\text{-Fe}(bcc, \{110\} \text{ 面間隔 } 2.03\text{\AA})$ であることを考え合わせれば, 微結晶は $\alpha\text{-Fe}$ に似た構造を有していると判断するのが妥当と思われる. Fe-B 合金 ($B \leq 20 \text{ at } \%$) のメスbauer分光の研究⁹⁾によれば, 急冷状態ですでに $\alpha\text{-Fe}$ 的原子配置を有する Fe 原子短範囲規則が存在し, 規則度が低温時効により増大することが報告されているが, この規則度の高い構造と本研究で見い出された微結晶構造とは本質的には同一のものと考えられる. Fe-B 合金の急冷状態では一般に $\text{Fe}_3\text{B} (P4_2/n, a=8.628, c=4.308\text{\AA})$ 型の微結晶的構造が存在すると言った考え⁹⁾もあるが, 本研究の結果によれば, Fe_3B 構造から期待される構造周期, 対称性を有する格子像は現れておらず, この考えは否定される. 但し, 微結晶と微結晶の間に存在する非晶質的構造の一部が数原子範囲で Fe_3B に類似した原子配置を取る可能性は十分ある.

第 4 図 (a), (b) は各々, bcc 構造を有する Fe 微結晶の $[100]$, $[111]$ ビーム入射下での計算像 ($\Delta f=1500\text{\AA}$) である. 計算に用いた構造は (c) に示すような bcc 充填の 175 個の Fe 原子から成る菱形十二面体構造で, 空間内に二次元的, 周期的にこの構造を配置し, 弱位相物体近似で計算したものである. $\{100\}$ 面で囲まれた正六面体の bcc 微結晶を仮定すると, サイズが小さい場合には bcc 結晶の反射の消滅則が破れ, 100 反射がかなりの強度で現れることになる. 従って $\{100\}$ 周期である $2.87\text{\AA}$ 周期の格子像も強調されて見えるはずであるが, 現実には $2.0\text{\AA}$ 間隔の格子像しか得られていない. 一方, $\{110\}$ 面で囲まれた八面体および菱形十二面体の bcc 微結晶構造は bcc 結晶の反射の消滅則をほぼ満足し, これらの構造モデルに従う計算像は現実の格子像の様子を良く説明する²¹⁾. このことより, 微結晶はおそらくは $\{110\}$ 面で囲まれた上述の多面体に近い形状を有しているものと思われる. 但し, 微結晶

第 4 図 bcc 微結晶の計算像 ($\Delta f=1500\text{\AA}$). (a) $[100]$ ビーム入射, (b) $[111]$ ビーム入射, (c) 計算に用いた 175 個の Fe 原子からなる菱形十二面体構造.

格子像が歪んで見えることから、微結晶はかなりのB原子を含み、歪んだ *bcc* の {110} 多面体構造を形成していると考えるのが妥当であろう。

2.2 微結晶内原子変位とハロー回折図形

第5図は310°C - 1時間時効試料からの制限視野電子回折図形である。この時効条件下ではすでに述べたように微結晶化組織が存在するが、回折図形は非晶質構造から得られると全く同様なハロー図形を示している。急冷試料からの回折図形もこのような図形であるが、時効温度の上昇に伴って第1ハロー回折環の半値幅が少しずつ減少して行き、微結晶サイズの増大の傾向と対応していることが確かめられた²⁵⁾。なお、第1ハロー回折環ピーク位置は、2.0Å 格子面間隔からの Bragg 反射位置に相当している。

微結晶がかなりの密度で試料中に分布しているにもかかわらず、微結晶構造 (α -Fe 的構造と考えられる) を反映した回折リングが現れない。この原因は、高分解能像から予想されるように、微結晶内原子位置が理想的位置から大きく変位していることによると考えられる。簡単のため Fe 原子のみから成る *bcc* 微結晶集団を考え、それによる散乱強度を計算してみることにする。各微結晶のサイズは同じであり、方位はランダムとし、微結晶間に存在すると思われる非晶質状構造を無視すると、運動学的散乱強度は小角散乱項を除き、

$$I(K) = N f^2 \sum_m \sum_n \frac{\sin K r_{mn}}{K r_{mn}} \exp\left(-\frac{K^2}{2} \langle U_{mn}^2 \rangle\right) \quad (2)$$

として表される。ここで N は微結晶数、 f は Fe 原子散乱因子、 $K = (4\pi/\lambda) \sin(\beta/2)$ である。 r_{mn} は微結晶内無歪状態での原子位置 $\mathbf{r}_m$, $\mathbf{r}_n$ 間の距離、 $\langle U_{mn}^2 \rangle$ は m, n 原子間の変位 δ_m の $\mathbf{r}_{mn}$ 投影を U_{mn} とした時の2乗平均変位を表す。 $\langle U_{mn}^2 \rangle$ は等方的変位の近似のもとで、

$$\langle U_{mn}^2 \rangle = \frac{1}{3} [\langle \delta_m^2 \rangle + \langle \delta_n^2 \rangle - 2 \langle \delta_m \cdot \delta_n \rangle] \quad (3)$$

として表せるが、ここで δ_m , δ_n は m , n 原子の変位である。具体的な変位モデルを立て $\langle U_{mn}^2 \rangle$ を求める必要があるが、ここでは以下の事柄を仮定した。すなわち、(1) $\langle \delta_m^2 \rangle$ は m 原子の微結晶内での位置 $\mathbf{r}_m$ の関数として表され、(2) 合金結晶などでの静的2乗平均変位の値と比べてかなり大きい値を有すること、(3) 原子変位 δ_m , δ_n 間に強い相関があり、この相関は原子間距離 r_{mn} に強く依存すること、などである。これらの仮定に基づき、 $\langle \delta_m^2 \rangle$, $\langle \delta_m \cdot \delta_n \rangle$ を次のように置いた。

$$\langle \delta_m^2 \rangle / 3 = \delta_0^2 (1 + r_m/a)^\alpha \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta_m \cdot \delta_n \rangle &\simeq \langle \delta_m \delta_n \rangle \langle \cos \gamma_{mn} \rangle \\ &= \delta_0^2 C_{\gamma_{mn}} C_0 \exp(-(r_{mn}/a)^\nu) \\ &\quad \times (1 + r_m/a)^\alpha (1 + r_n/a)^\alpha \end{aligned} \quad (5)$$

ここで δ_0^2 は $\langle \delta_m^2 \rangle$ の大きさの目安となるパラメーター、 a は格子定数、 α は仮定(1)により導入した $\langle \delta_m^2 \rangle$ の r_m 依存性を示すパラメーター ($\alpha \geq 0$) である。 $C_{\gamma_{mn}}$ は $\cos \gamma_{mn}$ の平均値で、 m, n 原子の変位ベクトルのなす角 γ_{mn} に関係した相関パラメーター、 $C_0 \exp(-(r_{mn}/a)^\nu)$ は仮定(3)により導入した変位相関の減衰を表す項であり、減衰の程度は ν に依存する。例えば $\nu=3$ の場合、第3隣接原子以遠の原子との変位相関はほぼ無視されることになる。 C_0 は、 r_{mn} が最隣接間隔の値を取るときに $C_0 \exp(-(r_{mn}/a)^\nu) = 1$ となるような定数である。

第6図は $8\pi^2 \delta_0^2 (1 + r_m/a)^\alpha$ の値の r_m/a 依存性を δ_0^2 , α を変化させ示したものである。 $8\pi^2 \delta_0^2$

第3図 $\lambda f \sim 1500\text{\AA}$ のもとでの高分解能電顕像.
(a) 急冷試料, (b) 310°C -1時間時効試料.

第5図 低温時効 (310°C-1時間) 試料からのハロー電子回折図形. α -Feの回折線位置も印した.

第9図 小さな α -Fe 析出物を含む視野からの電子回折図形.
析出物サイズ $\sim$ 130 Å

第8図 結晶化段階での α -Fe 析出.

第11図 α -Fe 析出物付近の高分解能電顕像

は通常の温度因子に対応する．これらの原子変位モデルを第4図(c)に示した175原子微結晶に適用し，種々の $C_{\gamma mn}$ を仮定して干渉関数 $S(K) = I(K)/Nf^2$ の計算を行った²⁵⁾．第7図(a), (b)は第6図中(1), (3)で示される変位に対応した $S(K)$ 曲線である．変位量が大きければ変位の型に依らず同様な $S(K)$ 曲線が得られることが判明し， C_1, C_2 (第1, 第2隣接原子対に対する $C_{\gamma mn}$) のうち C_2 は，変位相関指数 ν が $\nu \geq 3$ の場合， $S(K)$ に余り影響しないことがわかった．第7図(d), (e)はそれぞれ $\langle \delta_m \cdot \delta_n \rangle$ 項を無視した場合，原子変位

そのものを無視した場合の $S(K)$ を示す．第7図(a)~(c)に示した $S(K)$ の形状は，第5図に示したハロー回折図形からの $S(K)$ と比べ，第2ピークの肩の部分の強度分布を除き，大体において一致している．計算の結果， C_1 は負にはなり得ず， $C_1 \geq 0.80$ の場合にのみ第7図(a)~(c)のような $S(K)$ 曲線が得られることがわかったが，これは最隣接原子同志は互いに同様な方向に変位する傾向にあることを示しており，原子間結合力を考えれば納得の行く結果である．

以上の結果から，微結晶内原子変位および変位間の相関を適当に仮定することにより，微結晶集合体のみからも非晶質構造から得られるとほぼ同様なハロー回折図形が得られることが確認された．ここではかなり大きい微結晶内原子変位を仮定しているが，この大きさの程度は数十 Å サイズの金属超微粒子の2乗平均変位の実測値から推定される変位量²⁶⁾ (動的・静的変位双方を含む) と大体同程度であることなどから，用いた変位量は妥当な量と考えられる．なお最近，電子計算機により Fe-B 非晶質構造で囲まれた bcc 構造の Fe 規則化領域を作り出し，その干渉関数を計算した例²⁷⁾があり，第7図(a)などと同様な曲線が得られてい

第6図 微結晶中心からの微結晶内原子変位量 $8\pi^2 \delta_m^2 (1 + r_m/a)^\alpha$.

第7図 種々の微結晶内原子変位のもとでの干渉関数 $S(K)$ ．
変位相関指数 $\nu = 3$ ．

る．この場合，規則化領域の表面および表面付近の Fe 原子に対し大きい変位を与えている．

3. 結晶化過程での B 原子の挙動

熱測定によれば，Fe₈₄B₁₆合金を加熱して行くと 350°C から発熱反応が開始し，明瞭な発熱ピークが見られる．この発熱開始温度が結晶化温度に相当し， α -Fe の析出が始まる．この時の母相は前述の微結晶化組織を有する相である．ところで， α -Fe が析出する際に B 原子はすでに α -Fe 析出物からは吐き出されているのであろうか？ また α -Fe 析出物と母相の α -Fe 的微結晶とはどのような関係にあるのか？ 本合金の分解過程の機構を考える場合，興味を引く問題である．これらに関する知見を得る目的で我々は制限視野電子回折法を用い，まず析出 α -Fe 粒子の格子定数と粒子サイズの関係を調べ，これより B 原子の析出過程での挙動を知ることにした．試料としては 350°, 360°C の温度にて 1 時間の時効を施した試料を用い，前述の 200kV 電顕にて実験を行った．

第 8 図は 350°C - 1 時間，および 360°C - 1 時間時効試料中の α -Fe 析出物の様子を示したもので，ほぼ {100} 面で囲まれた六面体的形状をしていることが確かめられた．350°, 360°C の時効では α -Fe 析出物を見出す頻度は少なく，場所によって粒子サイズもかなり異なる．制限視野電子回折によると，粒子径が大きい場合には，110_h 回折斑点はほぼ第 1 ハロー回折環（母相からの）のピーク位置に現れるが，粒子径が小さい場合は必ずしもそのようではないことがわかった．第 9 図は比較的粒径が小さい α -Fe 析出物を含む領域からの回折図形であり，110_h 回折斑点が第 1 ハロー回折環の少し内側に位置している．合計 65 個の異なる α -Fe 析出粒子からの制限視野電子回折図形より格子定数と析出物粒径との関係を求めた結果²⁸⁾を第 10 図に示す．格子定数測定に当たっては，観察試料表面に蒸着された塩化ナトリウム回折環を基準にして，第 1 ハロー回折環ピーク位置の測定をあらかじめ行い，次いで第 9 図のような α -Fe からの回折図形を得て，第 1 ハロー回折環ピーク位置を基準にして回折斑点の位置を精度良く求め，格子定数を求めた．

第10図 α -Fe 析出物格子定数の析出物粒径依存性．

第 10 図より次のような事柄が考えられる．

まず α -Fe 析出初期の微小 α -Fe 粒子中には，十分な量の B が未だ含まれており，格子定数は純 α -Fe の格子定数 ($a=2.866\text{\AA}$) のまわりに分布している．これより微小 α -Fe 粒子中の B は侵入型，置換型のいずれの位置にも入り，B が侵入型位置を多く占める粒子では格子定数が純 α -Fe のものより大となり，置換型位置を多く占める場合には小となると考えられる． α -Fe 粒子が $300\text{\AA}$ 以上に成長すると急に B が吐き出される傾向が見られる．この場合，侵入型位置のものが先に吐き出され，置換型位置のものも粒成長に伴い次第に出て行くと考えられる．

析出粒子の粗大化に伴い，その格子定数は純 α -Fe のものに近づいて行くと思われる．370°C 以上の温度での時効により α -Fe 析出物は粗大化し，量的にも多くなるために X 線回折による格子定数精密測定が可能となる．そこで 370°, 380°, 400°C で各 1 時間時効した試料につき格子定数測定を行った結果，370°C 時効の場合は $a=2.859_2\text{\AA}$ ，380°, 400°C 時効

の場合にはそれぞれ $2.859\text{\AA}$, $2.861\text{\AA}$ となることがわかった²⁸⁾。これらの値および第 10 図の微小粒子の格子定数の値より、析出物中の B 濃度を見積もることが可能である。バルク $\alpha\text{-Fe}$ の B 濃度と格子定数の関係^{29,30)} より推定すると、析出初期での $300\text{\AA}$ 以下の粒径の場合 12 at % 以上の B が固溶し、 $1000\text{\AA}$ 程度に成長した粒径の場合でも約 5 at % の B が固溶していると考えられる。

従来、 $\alpha\text{-Fe}$ 中の B 原子は置換型位置に入ると考えられていたが、ここで示されたように、Fe-B 非晶質合金の析出初期段階での $\alpha\text{-Fe}$ においては侵入型位置にも入り得ることが判明した。ハロー回折図形 (第 2.2 章) から推定されるように、母相中に見られる微結晶においては、B は侵入型、置換型の両方の位置を占めるであろう。このような B 原子配置を有する微結晶領域がそのまま $\alpha\text{-Fe}$ 析出物の結晶核となり、 $\alpha\text{-Fe}$ 析出物として成長したとすれば、 $\alpha\text{-Fe}$ 析出物中の B 原子が侵入型位置にも入り、また固溶量が多いことも理解できる。 $\alpha\text{-Fe}$ 析出物の成長に伴って吐き出された B 原子は、析出物と母相との界面、あるいは析出物近くの母相中 (微結晶 - 微結晶間) に移動し、B 濃度の高い領域が $\alpha\text{-Fe}$ 析出物周辺に形成されるであろう。どのような形態で Fe_3B 相が形成されて行くかは現在の所不明である。第 11 図は 360°C 時効試料より得られた $\alpha\text{-Fe}$ 析出物およびその周辺の様子を示す高倍像である。 $\alpha\text{-Fe}$ の (110) 格子像および母相の微結晶化組織が観察されるが、 Fe_3B 構造の微小析出物などは $\alpha\text{-Fe}$ 周辺には見られない。 $\alpha\text{-Fe}$ 析出物周辺の母相中には特に成長した微結晶も見られず、析出物と同様な結晶方位を有する微結晶が多く見られる様子もない。析出物の端に、格子歪に関係したコントラストが現れており、結晶化により体積変化³¹⁾ (おそらく体積膨張) が起きたことがわかる。

4. おわりに

以上、最近行った電子顕微鏡による $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ 合金の構造と分解過程の研究を紹介した。非晶質形成能の高い Pd 系や Au 系合金の場合、非晶質化のための臨界冷却速度 R_c は $10^2 \sim 10^3$ K/sec と低いのに対し、Fe-B 合金をはじめとする Fe 系非晶質合金の R_c は $10^5 \sim 10^6$ K/sec と一般に高く³²⁾、現在用いられている液体急冷方式の急冷能の限界に近い。高い R_c は融液の過冷度が大きいことを意味し、ガラス形成の熱力学によれば³³⁾、過冷状態での結晶核生成頻度が無視できない程度になっていることを意味している。このため、Fe 系非晶質合金においては、急冷時にすでに結晶核あるいは結晶核生成前のエンブリオ的構造³⁴⁾ が生成されていても不思議ではない。本研究の急冷試料で見い出された $10\text{\AA}$ 程度の規則化領域 (微結晶領域) が非晶質形成能に関係した結晶核あるいはエンブリオ的構造であるのか、それとも非晶質体の本質的構造を垣間見ているのかは十分議論の余地があり、非晶質構造の微結晶モデル³⁵⁾ と当然関係してくるため、今後、非晶質形成能の高い合金系の非晶質構造の高分解能像との比較などにより明らかにされるべき問題である。また、このような急冷試料中で見い出される規則化領域の構造および組織形態は、合金組成が変化すると異なってくる可能性があり、例えば本研究により見い出された構造と $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ 合金における構造などを比較することは Fe-B 非晶質合金の構造を理解する上で必要となろう。

Fe 系非晶質合金においてはガラス転移点 T_g の見い出されている系は大変少なく、一般的に言って結晶化温度 T_x との間には $T_x \leq T_g$ なる関係があるとされている³⁶⁾。このことは昇温過程において、自由体積の減少を伴う構造緩和と平行して結晶化前駆段階とも呼ぶべき構造変化が同時進行する可能性があることを示唆している。第 2 章で述べた低温時効におけ

る微結晶領域の成長の過程は、この結晶化前駆段階に相当すると考えられる。Fe-B 合金に限らず Fe 系非晶質合金では、結晶化温度よりも 50°~100°C 低温から結晶化温度にかけて機械的性質が急激に低下することが知られており⁸⁷⁾、また結晶化温度以下の温度域での磁場中熱処理により軟磁気特性が向上することが報告されている²⁾。低温時効に伴うこれらの性質、特性の変化に、本研究で見い出されたような微結晶化領域の生成・成長が関係している可能性は大いにありと考えられ、実際、Fe-P 系非晶質合金の熱処理に伴う磁気特性の変化を微結晶生成のモデルに基づいて説明しようとする試みがすでになされている⁸⁸⁾。

従来、非晶質合金の構造および構造変化を調べる手段としては、X線回折強度の解析による方法が主流であった。しかしながら、第2.2章に述べたように、微結晶化組織が見られる場合においても回折強度分布は非晶質構造からのものとほとんど変わらないために、X線回折法のみによる場合、構造の本質的な所を見落すことになりかねない。高分解能電顕法は場所的情報を直接得るという点で大変有利であり、非晶質構造の非晶質度を調べる場合有用であるが、この方法は原子間相関の程度や変化に対してはほとんど無力である。従って、非晶質合金の微視的構造および構造変化を更に詳細に把握しようとする場合には、X線強度解析と高分解能電顕の双方の長所を利用し研究を進める必要がある。

本研究の微結晶領域観察に用いた電顕軸上照射法は、斜め照射法の場合にありがちな擬似的な縞状コントラストの出現⁸⁹⁾が起こらず、簡単な方法であることなどから、非晶質構造中に現れる微結晶組織の観察に用いられ⁴⁰⁻⁴⁵⁾、成果を上げてきているが、焦点外れ量が微結晶像コントラストに大きく影響し、かつ微結晶像の拡がりの範囲を変えることについては具体的には論じられていない。第2.1章にこのことについて述べたが、より詳しい議論をするためには、多重散乱、吸収を考慮し、試料厚さを変化させた場合の像計算が必要である。

最後に、本研究に協力していただいた大西晃史（現藤倉電線 K.K.）、赤田良治（現日立金属 K.K.）、上原雅史（現大学院生）の各氏に深く感謝致します。また適切な御助言をいただいた東京工業大学長倉繁磨教授に心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) 増本健編：アモルファス金属の基礎，第4章，オーム社（1982）。
- 2) F. E. Luborsky : *Ferromagnetic Materials*, vol.1, chapt. 6, ed. by E. P. Wohlfarth, North-Holland Pub. Co. (1980).
- 3) 1) と同じ 第8章
- 4) K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa and T. Masumoto : *Solid State Comm.* **23**, 955 (1977).
- 5) M. Kikuchi, K. Fukamichi and T. Masumoto : *Sci. Rep. RITU, Tohoku Univ.* **A26**, 232 (1977).
- 6) K. Osamura, K. Shibue, R. Suzuki, Y. Murakami and S. Takayama : *J. Mater. Sci.* **16**, 957 (1981).
- 7) Y. Waseda and H. S. Chen : *Phys. Stat. Sol. (a)* **49**, 387 (1978).
- 8) T. Kemeňy, I. Vincze and B. Fogarassy : *Phys. Rev.* **B20**, 476 (1979).
- 9) R. Oshima and F. E. Fujita : *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1 (1981).
- 10) J. L. Walter, S. F. Bartram and R. R. Russel : *Met. Trans.* **9A**, 803 (1978).
- 11) M. W. Ruckman, R. A. Lavy, A. Kessler and R. Hasegawa : *J. Non-Cryst. Sol.* **40**, 393 (1980).

- 12) W. K. Wang, H. Iwasaki and K. Fukamichi : J. Mater. Sci **15**, 2701 (1980).
- 13) K. Nagata, T. Hosoma and H. Ino : Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals p.635, Sendai (1981).
- 14) J. L. Walter, S. F. Bartram and I. Mella : Mater. Sci Eng. **36**, 193 (1978).
- 15) H. Fujita, K. Hashimoto and T. Tabata : Mater. Sci. Eng. **45**, 221 (1980).
- 16) O. T. Inal and L. Keller : J. Mater. Sci. **15**, 1947 (1980).
- 17) M. Koshimura and M. Takahashi : Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, p.539, Sendai (1981).
- 18) L. A. Bursill and A. R. Wilson : Acta Cryst. **A33**, 672 (1977).
- 19) 神谷芳弘 : 電子顕微鏡 (上田良二編), 第14章, 共立出版 (1982).
- 20) 弘津禎彦, 赤田良治, 大西晃史 : 日本結晶学会年金講演要旨集, p.58 (1982).
- 21) Y. Hirotsu and R. Akada : Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L479 (1984).
- 22) 橋本初次郎 : 電子顕微鏡, **17**, No.3, 243 (1982).
- 23) 堀内繁雄, 松井良夫 : 日本結晶学会誌 **25**, 3 (1983).
- 24) 長倉繁麿 : 日本金属学会会報 **22**, 579 (1983).
- 25) Y. Hirotsu and R. Akada : in preparation.
- 26) 柏瀬和司 : 日本結晶学会誌 **19**, 12 (1977).
- 27) T. Hamada and F. E. Fujita : Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 981 (1982).
- 28) Y. Hirotsu and R. Akada : J. Non-Cryst. Solids 投稿中.
- 29) A. K. Shevalev : Sov. Phys-Doklady **3**, 1254 (1958).
- 30) R. Ray and R. Hasegawa : Solid State Comm. **27**, 471 (1978).
- 31) 井上明久, 増本健, 木村久造 : 日本金属学会誌 **42**, 303 (1978).
- 32) 増本健 : 日本結晶学会誌 **22**, 167 (1980).
- 33) D. Turnbull : Contemp. Phys. **10**, 473 (1969).
- 34) 藤田英一 : 日本結晶学会誌 **22**, 1 (1980).
- 35) たとえば市川禎宏 : 日本結晶学会誌 **22**, 76 (1980).
- 36) J. C. M. Li : *Treatise on Mater. Sci. and Tech.* vol.20, Ultra-Rapid Quenching of Liquid Alloys, ed, by Herbert Harman, p.378, Academic Press (1981).
- 37) J. C. M. Li : *ibid.* p.343.
- 38) M. Takahashi and S. Ishio : Jpn. J. Appl. Phys. **10**, 2273 (1977).
- 39) S. R. Herd and P. Chaudhari : Phys. Status Solidi **A26**, 627 (1974).
- 40) P. H. Gaskell, L. A. Freeman and D. J. Smith : Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, p.439, Sendai (1981).
- 41) H. Ichinose and Y. Ishida : 生産研究, **32**, 114 (1980) ; **33**, 395 (1980). Trans. Jpn. Inst. Metals, **24**, 405 (1983).
- 42) 深町正利 : 熱処理 **20**, 26 (1980).
- 43) T. Imura and M. Doi : Trans. Jpn. Inst. Metals, **24**, 360 (1983).
- 44) T. Watanabe and Y. Tanabe : Trans. Jpn. Inst. Metals, **24**, 396 (1983).
- 45) C. Kaito and T. Shimizu : Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L7 (1984).